

BEST AVAILABLE COPY

HEAT-EXPANDABLE MACROSPHERE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

Patent Number: ☐ EP1288272
Publication date: 2003-03-05
Inventor(s): SATAKE YOSHIKATSU (JP); ASAI GENZO (JP)
Applicant(s): KUREHA CHEMICAL IND CO LTD (JP)
Requested Patent: ☐ WO0183636
Application Number: EP20010917780 20010402
Priority Number(s): WO2001JP02854 20010402; JP20000131859 20000428
IPC Classification: C08J9/16; C08J9/20; B01J13/14; C08F2/18
EC Classification: B01J13/14, C08J9/16, C08J9/20
Equivalents: CN1426444
Cited Documents: WO9937706; US5520961; EP0566367

Abstract

The invention provides a thermally foamable microsphere whose shell is formed of a polymer that is obtained by the polymerization of a polymerizable monomer and a crosslinkable monomer at a proportion of greater than 1% by weight up to 5% by weight based on the polymerizable monomer and which has a maximum expansion ratio of at least 5. The invention also provides a process for the production of a thermally foamable microsphere having a maximum expansion ratio of at least 5 by the suspension polymerization of a polymerizable mixture containing a crosslinkable monomer at a proportion of greater than 1% by weight up to 5% by weight based on the polymerizable monomer.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 11 月 8 日 (08.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/83636 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09K 3/00, 市岡町1丁目1-15 Fukushima (JP). 浅井源三 (ASAI, Genzo) [JP/JP]; 〒974-8241 福島県いわき市山田町西山59-4 Fukushima (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02854
- (22) 国際出願日: 2001 年 4 月 2 日 (02.04.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-131859 2000 年 4 月 28 日 (28.04.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 呉羽化学工業株式会社 (KUREHA KAGAKU KOGYO, K.K.) [JP/JP]; 〒103-8552 東京都中央区日本橋堀留町一丁目9番11号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐竹義克 (SA-TAKE, Yoshikatsu) [JP/JP]; 〒974-8251 福島県いわき
- (74) 代理人: 西川繁明 (NISHIKAWA, Shigeaki); 〒116-0014 東京都荒川区東日暮里三丁目43番9号 ビジュアル・シティー401号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-EXPANDABLE MACROSPHERE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 熱発泡性マイクロスフェア及びその製造方法

(57) Abstract: Heat-expandable macrospheres which each has a shell made of a polymer obtained by polymerizing a polymerizable monomer with a crosslinkable monomer, the amount of the latter being 1 to 5 wt.%, excluding 1 wt.%, based on the polymerizable monomer, and which have a maximum expansion ratio of 5 or higher; and a process for producing heat-expandable macrospheres having a maximum expansion ratio of 5 or higher, which comprises suspension-polymerizing a polymerizable mixture comprising a polymerizable monomer and a crosslinkable monomer, the amount of the latter being 1 to 5 wt.%, excluding 1 wt.%, based on the polymerizable monomer.

(57) 要約:

外殻が重合性単量体と該重合性単量体を基準として 1 重量% 超過 5 重量% 以下の割合の架橋性単量体とを重合してなる重合体から形成され、最大発泡倍率が 5 倍以上である熱発泡性マイクロスフェア。重合性単量体を基準にして 1 重量% 超過 5 重量% 以下の割合で架橋性単量体を含む重合性混合物を懸濁重合して、最大発泡倍率が 5 倍以上の熱発泡性マイクロスフェアを得る熱発泡性マイクロスフェアの製造方法。

WO 01/83636 A1

明細書

熱発泡性マイクロスフェア及びその製造方法

5

技術分野

本発明は、重合体から形成された外殻内に発泡剤が封入された構造をもつ熱発泡性マイクロスフェアに関し、さらに詳しくは、加工特性が顕著に改善された熱発泡性マイクロスフェアとその製造方法に関する。

10

背景技術

熱発泡性マイクロスフェアは、熱膨張性マイクロカプセルとも呼ばれ、発泡インクでの用途をはじめとして、軽量化を目的とした塗料やプラスチックの充填剤など、種々の分野への用途展開が図られている。

15

熱発泡性マイクロスフェアは、通常、揮発性の液体発泡剤を重合体によりマイクロカプセル化したものである。このような発泡剤は、物理的発泡剤または揮発性膨張剤とも呼ばれている。所望により、加熱時に分解してガスを発生する化学発泡剤が用いられることもある。

20

熱発泡性マイクロスフェアは、一般に、水系媒体中で、少なくとも発泡剤と重合性単量体とを含有する重合性混合物を懸濁重合する方法により製造することができる。重合反応が進むにつれて、生成する重合体により外殻が形成され、その外殻内に発泡剤が包み込まれるようにして封入された構造をもつ熱発泡性マイクロスフェアが得られる。

25

外殻を形成する重合体としては、一般に、ガスバリア性が良好な熱可塑性樹脂が用いられている。外殻を形成する重合体は、加熱すると軟化する。発泡剤としては、重合体の軟化点以下の温度でガス状になるもの

を選択する。

熱発泡性マイクロスフェアを加熱すると、発泡剤が気化して膨脹する力が外殻に働くが、同時に、外殻を形成する重合体の弾性率が急激に減少する。そのため、ある温度を境にして、急激な膨脹が起きる。この
5 温度を発泡温度という。すなわち、熱発泡性マイクロスフェアは、発泡温度に加熱すると、それ自体が膨脹して、独立気泡体（発泡体粒子）を形成する。

熱発泡性マイクロスフェアは、独立気泡体を形成する特性を利用して、意匠性付与剤、機能性付与剤、軽量化剤などとして、広範な分野で
10 の用途展開が図られている。また、それぞれの用途分野で高性能化が要求されるようになると、熱発泡性マイクロスフェアに対する要求水準も高くなってきている。熱発泡性マイクロスフェアに対する要求性能のとして、加工特性の改善が挙げられる。

例えば、熱可塑性樹脂に熱発泡性マイクロスフェアを配合した組成物を、混練加工、カレンダー加工、押出加工、または射出成形を行い、
15 その過程で熱発泡性マイクロスフェアを発泡させることにより、軽量化や意匠性の施された成形物やシートを得る方法がある。

しかし、熱発泡性マイクロスフェアは、発泡時に体積膨張するにしたがって外殻の重合体層が非常に薄くなるとともに、加工による高温と
20 高剪断力を受けて、外殻を形成する重合体の弾性率が急激に低下して外殻が柔らかくなるため、熱発泡性マイクロスフェアが簡単に破壊されて、所期の目的を達成することが極めて困難であった。

また、熱発泡性マイクロスフェアは、外殻を形成する重合体の弾性率の温度依存性が大きいため、加工の適正温度域が非常に狭いという問
25 題があった。

さらに、従来の熱発泡性マイクロスフェアは、極性溶剤や可塑剤に対する耐性（耐溶剤性、耐薬品性）に乏しく、例えば、極性有機溶剤と

共用される分野での使用が制限されていた。

特開平11-60868号公報には、可塑剤を含有する塩化ビニル樹脂に熱膨張性マイクロカプセルを配合した発泡押出成形用軟質塩化ビニル系樹脂組成物が開示されている。

- 5 特開2000-17103号公報には、第1工程として、融点または軟化点が100℃以下の熱可塑性樹脂と、100～200℃で膨張する熱膨張性マイクロカプセルとを含む樹脂組成物を、100℃以下で混練し、第2工程として、得られた樹脂組成物を熱可塑性樹脂に添加して、混練または成形する樹脂組成物の製造方法が開示されている。
- 10 しかし、実際に、熱発泡性マイクロスフェアが、このような発泡押出成形や混練・成形に適用可能であるためには、発泡温度が高く耐熱性に優れた外殻を有することに加えて、外殻を形成する重合体の弾性率の温度依存性が小さく、加工の適正温度域が大きいこと、極性溶剤や可塑剤などに対する耐性に優れることなどが求められる。
- 15 従来、耐熱性の高い熱発泡性マイクロスフェアを製造する方法として、ビニル系単量体からなる重合性単量体に架橋性単量体を加えて重合することにより、外殻の重合体層を形成する方法が提案されている（特公昭42-26524号公報、特公平5-15499号公報、特許第2894990号公報、特開平5-285376号公報）。架橋性単量体を用いることにより、外殻を形成する重合体に架橋構造を導入し、それによ
- 20 って、熱発泡性マイクロスフェアの耐熱性や溶融流動性を改善することができる。

しかし、外殻を形成する重合体の架橋度が大きくなると、熱発泡性マイクロスフェアの熱膨張性が損なわれるため、これらの先行技術文献

25 の各実施例では、架橋剤は、重合性単量体の1重量%以下、好ましくは0.2～0.6重量%という極めて小さな割合で用いられているだけである。

このように架橋剤の使用割合が小さいと、加工特性が十分に改善された熱発泡性マイクロスフェアを得ることができない。また、従来の架橋重合体から形成された外殻は、弾性率の温度依存性が大きいため、加工の適正温度域が非常に狭く、加工特性に劣るものであった。さらに、

5 従来の架橋重合体から形成された外殻は、極性溶剤や可塑剤に対する耐性が不十分であった。

さらに加えて、従来の架橋重合体から形成された外殻は、実際には、特定の組成の重合体に限定されるため、使用する熱可塑性樹脂との相溶性に優れる熱発泡性マイクロスフェアの設計が困難であった。

10

発明の開示

本発明の目的は、強い剪断力が加えられる混練加工、カレンダー加工、押出加工、射出成形などの加工に適した熱発泡性マイクロスフェアとその製造方法を提供することにある。

15

特に、本発明の目的は、重合体から形成された外殻の弾性率の温度依存性が小さく、加工の適正温度域の広い熱発泡性マイクロスフェアとその製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、極性溶剤や可塑剤などに対して、耐性（耐薬品性、耐溶剤性）と発泡特性の保持能力の高い熱発泡性マイクロスフェアとその製造方法を提供することにある。

20

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、熱発泡性マイクロスフェアの外殻を、重合性単量体と該重合性単量体を基準として1重量%超過5重量%以下の割合の架橋性単量体とを重合して得られる重合体で形成することにより、驚くべきことに、熱膨張性を損なうことなく、加工特性が顕著に改良された熱発泡性マイクロスフェアの得られることを見いだした。

25

架橋性単量体としては、二官能の架橋性単量体が好ましく、屈曲性連鎖を介して2個の重合性炭素-炭素二重結合が連結された構造の化合物が特に好ましい。

本発明は、これらの知見に基づいて、完成するに至ったものである。

5 かくして、本発明によれば、重合体から形成された外殻内に発泡剤が封入された構造を持つ熱発泡性マイクロスフェアにおいて、

(1) 重合体から形成された外殻が、重合性単量体と、該重合性単量体を基準として1重量%超過5重量%以下の割合の架橋性単量体とを重合してなる重合体から形成されたものであり、かつ、

10 (2) 最大発泡倍率が5倍以上

であることを特徴とする熱発泡性マイクロスフェアが提供される。

また、本発明によれば、水系分散媒体中で、少なくとも発泡剤、重合性単量体、及び架橋性単量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、生成重合体から形成された外殻内に発泡剤が封入された構造を持つ発泡性マイクロスフェアを製造する方法において、重合性単量体を基準に
15 して1重量%超過5重量%以下の割合で架橋性単量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、最大発泡倍率が5倍以上の熱発泡性マイクロスフェアを得ることを特徴とする熱発泡性マイクロスフェアの製造方法が提供される。

20

図面の簡単な説明

図1は、熱発泡性マイクロスフェアの外殻重合体の弾性率と温度との関係を示すグラフである。

25 図2は、連続式高速回転高剪断型分散機を用いた熱発泡性マイクロスフェアの製造方法の一例を示す説明図である。

図3は、連続式高速回転高剪断型分散機を用いた熱発泡性マイクロス

フェアの製造方法の他の例を示す説明図である。

図4は、回分式高速回転高剪断型分散機を用いた熱発泡性マイクロスフェアの製造方法の一例を示す説明図である。

5

発明を実施するための最良の形態

1. 熱発泡性マイクロスフェアの製造方法

本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、水系分散媒体中で、少なくとも発泡剤、重合性単量体、及び架橋性単量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、生成重合体から形成された外殻内に発泡剤が封入された構造をもつ熱発泡性マイクロスフェアを製造する方法において、重合性単量体を基準にして1重量%超過5重量%以下の割合で架橋剤を含有する重合性混合物を懸濁重合することにより得ることができる。

重合性単量体の種類、架橋剤の種類と使用割合などを調整することにより、最大発泡倍率が5倍以上、好ましくは10倍以上の熱発泡性マイクロスフェアを得ることができる。本発明において、最大発泡倍率とは、熱発泡性マイクロスフェアの最大発泡倍率が得られる発泡温度での発泡倍率を意味する。最大発泡倍率の測定方法は、後述する。

(1) 発泡剤

本発明で使用する発泡剤は、通常、外殻を形成する重合体の軟化点以下の温度でガス状になる物質である。

このような発泡剤としては、低沸点有機溶剤が好適であり、例えば、エタン、エチレン、プロパン、プロペン、n-ブタン、イソブタン、ブテン、イソブテン、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、ヘプタン、石油エーテルなどの低分子量炭化水素；CCl₃F等のクロロフルオロカーボン；テトラメチルシランなどのテトラアルキルシラン；などが挙げられる。

これらの発泡剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ
て使用することができる。これらの中でも、イソブタン、*n*-ブタン、
n-ペンタン、イソペンタン、*n*-ヘキサン、イソヘキサン、石油エー
テル、及びこれらの2種以上の混合物が好ましい。また、所望により、
5 加熱により熱分解してガス状になる化合物を使用してもよい。

(2) 重合性単量体及び重合体

重合性単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アク
リル酸ブチル、ジシクロペンテニルアクリレート等のアクリル酸エステ
ル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、
10 イソボルニルメタクリレート等のメタクリル酸エステル；アクリロニト
リル、メタクリロニトリル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、スチレン、
酢酸ビニル、 α -メチルスチレン、クロロプレン、ネオプレン、ブタジ
エンなどのビニル系単量体が挙げられる。これらの重合性単量体は、そ
れぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

15 熱発泡性マイクロスフェアは、外殻を形成する重合体が熱可塑性で、
かつ、ガスバリア性を有するものが好ましい。これらの観点から、外殻
を形成する重合体としては、塩化ビニリデン（共）重合体及び（メタ）
アクリロニトリル（共）重合体が好ましい。

塩化ビニリデン（共）重合体としては、重合性単量体として、塩化ビ
20 ニリデン単独、あるいは塩化ビニリデンとこれと共重合可能なビニル系
単量体との混合物を用いて得られる（共）重合体を挙げることができる。
塩化ビニリデンと共重合可能な単量体としては、例えば、アクリロニト
リル、メタクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステ
ル、スチレン、酢酸ビニルなどが挙げられる。

25 このような塩化ビニリデン（共）重合体としては、重合性単量体とし
て、(A) 塩化ビニリデン30～100重量%と、(B) アクリロニトリル、
メタクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ス

チレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0～70 重量%とを用いて得られた（共）重合体が好ましい。塩化ビニリデンの共重合割合が 30 重量%未満であると、外殻のガスバリア性が低下しすぎるので好ましくない。

- 5 また、塩化ビニリデン（共）重合体としては、重合性単量体として、
（A1）塩化ビニリデン 40～80 重量%と、（B1）アクリロニトリル及びメ
タクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0～
60 重量%と、（B2）アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから
なる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0～60 重量%とを用いて
10 得られた共重合体が好ましい。このような共重合体とすることにより、
発泡温度の設計が容易であり、また、高発泡倍率を達成しやすい。

耐溶剤性や高温での発泡性を望む場合には、（メタ）アクリロニトリル
（共）重合体により外殻を形成することが好ましい。（メタ）アクリロニ
トリル（共）重合体としては、重合性単量体として、（メタ）アクリロニ
15 トリル単独、あるいは（メタ）アクリロニトリルとそれと共重合可能な
ビニル系単量体とを用いて得られる共重合体を挙げることができる。（メ
タ）アクリロニトリルと共重合可能なビニル系単量体としては、塩化ビ
ニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、酢
酸ビニルなどが挙げられる。

- 20 このような（メタ）アクリロニトリル（共）重合体としては、重合性
単量体として、（C）アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる
群より選ばれる少なくとも一種の単量体 30～100 重量%と、（D）塩
化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、
及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0～7
25 0 重量%とを用いて得られた（共）重合体が好ましい。（メタ）アクリロ
ニトリルの共重合割合が 30 重量%未満では、耐溶剤性や耐熱性が不充
分となる。

(メタ) アクリロニトリル (共) 重合体は、(メタ) アクリロニトリルの使用割合が大きく、発泡温度が高い (共) 重合体と、(メタ) アクリロニトリルの使用割合が小さく、発泡温度が低い (共) 重合体に分けることができる。(メタ) アクリロニトリルの使用割合が大きい (共) 重合体
5 としては、重合性単量体として、(C) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 80～100 重量%と、(D) 塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0～20 重量%とを用いて得られた (共) 重合体が挙げら
10 れる。

一方、(メタ) アクリロニトリルの使用割合が小さい (共) 重合体としては、重合性単量体として、(C) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 30 重量%以上 80 重量%未満と、(D) 塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なく
15 とも一種の単量体 20 重量%超過 70 重量%以下とを用いて得られた共重合体が挙げられる。

また、(メタ) アクリロニトリル (共) 重合体は、重合性単量体として、(C1) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる
20 少なくとも一種の単量体 51～100 重量%と、(D1) 塩化ビニリデン 0～40 重量%と、(D2) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0～48 重量%とを用いて得られた共重合体が好ましい。

外殻の重合体として、塩化ビニリデンを含まない (共) 重合体が望まれる場合には、重合性単量体として、(E) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 30～100 重量%と、(F) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルから
25

なる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0～70 重量%とを用いて得られた（メタ）アクリロニトリル（共）重合体が好ましい。

また、重合性単量体として、(E1)アクリロニトリル 1～99 重量%と、(E2)メタクリロニトリル 1～99 重量%と、(F) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0～70 重量%とを用いて得られた共重合体が好ましい。

さらに、加工性、発泡性、ガスバリア性、耐溶剤性などが特に優れた熱発泡性マイクロスフェアを得るには、外殻の（メタ）アクリロニトリル（共）重合体が、重合性単量体として、(E1)アクリロニトリル 20～80 重量%と、(E2)メタクリロニトリル 20～80 重量%と、(F) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0～20 重量%とを用いて得られた共重合体であることが好ましい。

(3) 架橋性単量体

本発明では、前記の如き重合性単量体と共に、加工特性、発泡特性、耐熱性、耐溶剤性（耐薬品性）などを改良するために、架橋性単量体を使用する。

架橋性単量体としては、通常、2つ以上の重合性炭素-炭素二重結合を有する多官能性化合物が用いられる。重合性炭素-炭素二重結合としては、ビニル基、メタクリル基、アクリル基、アリル基などが挙げられる。2つ以上の重合性炭素-炭素二重結合は、それぞれ同一または相異なっているもよい。

具体的に、架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、これらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；1，4-ブタンジオール、1，9-ノナンジオール等の脂肪族両末端アルコール由

来の（メタ）アクリレート；N，N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等のジビニル化合物；など二官能の架橋性単量体が挙げられる。

また、架橋性単量体として、トリ（メタ）アクリル酸トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリアクリルホルマールなどの三官能以上の多官能架橋性単量体が挙げられる。

架橋性単量体の中でも、発泡性と加工特性とのバランスを取りやすい点で、重合性炭素-炭素二重結合を2個有する二官能架橋性単量体が好ましい。三官能以上の多官能架橋性単量体の場合、使用割合が増大すると、外殻を形成する重合体が熱可塑性樹脂としての特性を喪失し、加熱しても発泡が起こらなくなる場合がある。

二官能架橋性単量体としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アルキルジオール、アルキルエーテルジオール、及びアルキルエステルジオールからなる群より選ばれるジオール化合物から誘導された屈曲性連鎖を介して、直接的または間接的に、2個の重合性炭素-炭素二重結合が連結された構造の化合物であることが好ましい。

架橋性単量体として、このような屈曲性連鎖を有する二官能架橋性単量体を1重量%を超え5重量%以下の割合で用いると、発泡倍率を高度に保持しながら、外殻の重合体の弾性率の温度依存性を小さくすることができ、かつ、混練加工、カレンダー加工、押出加工、射出成形などの加工工程で、剪断力を受けても、外殻の破壊や内包ガスの散逸が起こり難い熱発泡性マイクロスフェアを得ることができる。

屈曲性連鎖を有する二官能架橋性単量体を特定の割合で使用すると、熱発泡性マイクロスフェアの外殻重合体層に良好なヒズミ硬化性的物性を付与することができると推定される。ヒズミ硬化性とは、変形量が大きくなるに従って、更に変形を加えるために、より大きな変形応力が必要となるような特性である。

本発明の熱発泡性マイクロスフェアを加熱して発泡させると、発泡

が開始し進行するに従って、外殻重合体層が引き伸ばされる。そのとき、外殻重合体が適度のヒズミ硬化性を有していると、薄くなった重合体層の部分のみが更に変形応力によって引き伸ばされるのではなく、まだ変形が小さく、変形応力が小さくてすむ重合体層の厚い部分が優先的に引き伸ばされる。それによって、外殻重合体層の架橋度が高くても、高発泡倍率が得られる。また、外殻重合体層の厚さが均一なので、温度や剪断力、溶剤に対する抵抗力が大きくなる。

これに対して、重合性炭素-炭素二重結合を連結する部位が剛直な構造であったり、架橋性単量体の使用量が多すぎたりすると、ヒズミ硬化性が大きくなりすぎて、発泡倍率が大幅に低下するか、ひどい場合には、全く発泡しなくなる。

前記の屈曲性連鎖を介して2個の重合性炭素-炭素二重結合が連結された構造の二官能架橋性単量体としては、例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、アルキルジオールジ(メタ)アクリレート、アルキルエーテルジオールジ(メタ)アクリレート、アルキルエステルジオールジ(メタ)アクリレート、及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

より具体的に、二官能架橋性単量体としては、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート[エチレンオキサイド単位($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)が通常2~15個];ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート[プロピレンオキサイド単位($-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-$)または($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$)が通常2~20個];エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、

- プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブチレンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサレンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-メチル-1, 8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレートなどのアルキルジオールジ(メタ)アクリレート(屈折性連鎖が脂肪族炭素からなり、連結部の炭素原子数が通常2~20個); 3-オキサー-1, 6-ヘキサレンジオールジ(メタ)アクリレートのようなアルキルエーテルジオールジ(メタ)アクリレート〔式 $(-R_1-O-R_2-)$ で表され、屈曲性連鎖が脂肪族炭素 R_1 , R_2 とエーテル結合とから構成されている。
- 15 エーテル結合が1個の場合、 $(-R_1-O-R_2-)$ は、通常、各脂肪族炭素は同じではない($R_1 \neq R_2$)。]; ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレートのようなアルキルエステルジオールジ(メタ)アクリレート〔式 $(-R_1-COO-R_2-)$ であらわされ、屈曲性連鎖が脂肪族炭素 R_1 , R_2 とエステル結合とから構成されている。]; などが挙げられる。
- 20

架橋性単量体の使用割合の下限は、重合性単量体を基準として(重合性単量体=100重量%)、1重量%超過であり、好ましくは1.1重量%、より好ましくは1.2重量%、特に好ましくは1.3重量%である。架橋性単量体の使用割合の上限は、5重量%、好ましくは4重量%、

25 より好ましくは3重量%である。

特に、前記の屈曲性連鎖を介して2個の重合性炭素-炭素二重結合が連結された構造の二官能共重合性単量体を使用するときは、多くの場合、

架橋性単量体の使用割合が1.4～4重量%、さらには、1.5～3重量%の範囲で良好な結果を容易に得ることができる。

架橋性単量体の使用割合が1重量%以下であると、従来の熱発泡性マイクロスフェアと同様の加工特性しか得ることができない。一方、架
5 橋剤の使用割合が過大であると、外殻重合体が熱可塑性を喪失して、発泡が困難になる。

(4) 重合開始剤

重合開始剤としては、特に限定されず、この分野で一般に使用されているものを使用することができるが、重合性単量体に可溶性である油溶
10 性重合開始剤が好ましい。

より具体的に、重合開始剤として、例えば、過酸化ジアルキル、過酸化ジアシル、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート、及びアゾ化合物が挙げられる。

重合開始剤は、通常、単量体混合物中に含有させるが、早期重合を抑
15 制する必要がある場合には、造粒工程中または造粒工程後に、その一部または全部を水系分散媒体中に添加して、重合性混合物の液滴中に移行させてもよい。重合開始剤は、水系分散媒体基準で、通常、0.0001～3重量%の割合で使用される。

(5) 水系分散媒体

懸濁重合は、通常、分散安定剤を含有する水系分散媒体中で行われる。
分散安定剤としては、例えば、シリカ、水酸化マグネシウムなどの無機微粒子を挙げることができる。この他に補助安定剤、例えば、ジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸の縮合生成物、ポリビニルピロリドン、
20 ポリエチレンオキサイド、各種乳化剤等を使用することができる。分散安定剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部の割合で使用される。

分散安定剤を含有する水系分散媒体は、通常、分散安定剤や補助安定

剤を脱イオン水に配合して調製する。重合時の水相のpHは、使用する分散安定剤や補助安定剤の種類によって適宜決められる。例えば、分散安定剤としてコロイダルシリカなどのシリカを使用する場合は、酸性環境下で重合が行われる。水系分散媒体を酸性にするには、必要に応じて

5 酸を加えて、系のpHを6以下、好ましくはpH3～4程度に調整する。水酸化マグネシウムやリン酸カルシウムなどの酸性環境下で水系分散媒体に溶解する分散安定剤の場合には、アルカリ性環境下で重合させる。

分散安定剤の好ましい組み合わせの一つとして、コロイダルシリカと縮合生成物との組み合わせがある。縮合生成物としては、ジエタノール

10 アミンと脂肪族ジカルボン酸との縮合生成物が好ましく、特にジエタノールアミンとアジピン酸との縮合物や、ジエタノールアミンとイタコン酸との縮合生成物が好ましい。縮合生成物の酸価は、60以上95未満であることが好ましく、65～90であることがより好ましい。

さらに、水系分散媒体に、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム等の無機

15 塩を添加すると、より均一な粒子形状を有する熱発泡性マイクロスフェアが得られやすくなる。無機塩としては、通常、食塩が好適に用いられる。

コロイダルシリカの使用量は、その粒子径によっても変わるが、通常、重合性単量体100重量部に対して、1～20重量部、好ましくは2～

20 15重量部の割合である。

縮合生成物は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.05～2重量部の割合で使用される。

無機塩は、重合性単量体100重量部に対して、0～100重量部の割合で使用される。

25 分散安定剤の他の好ましい組み合わせとしては、コロイダルシリカと水溶性窒素含有化合物との組み合わせが挙げられる。これらの中でも、コロイダルシリカとポリビニルピロリドンとの組み合わせが好適に用い

られる。さらに、他の好ましい組み合わせとしては、水酸化マグネシウム及び／またはリン酸カルシウムと乳化剤との組み合わせがある。

分散安定剤として、水溶性多価金属塩化合物（例えば、塩化マグネシウム）と水酸化アルカリ金属（例えば、水酸化ナトリウム）との水相中
5 での反応により得られる難水溶性金属水酸化物（例えば、水酸化マグネシウム）のコロイドを用いることができる。リン酸カルシウムとしては、リン酸ナトリウムと塩化カルシウムとの水相中での反応生成物を使用することができる。

乳化剤は、一般に使用しないが、所望により、陰イオン性界面活性剤、
10 例えば、ジアルキルスルホコハク酸塩やポリオキシエチレンアルキル（アリル）エーテルのリン酸エステル等を用いてもよい。

重合助剤として、水系分散媒体中に、亜硝酸アルカリ金属塩、塩化第一スズ、塩化第二スズ、水可溶性アスコルビン酸類、及び硼酸からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を存在させることができる。こ
15 れらの化合物の存在下に懸濁重合を行うと、重合時に、重合粒子同士の凝集が起こらず、重合物が重合缶壁に付着することがなく、重合による発熱を効率的に除去しながら安定して熱発泡性マイクロスフェアを製造することができる。

亜硝酸アルカリ金属塩の中では、亜硝酸ナトリウム及び亜硝酸カリウムが入手の容易性や価格の点で好ましい。アスコルビン酸類としては、
20 アスコルビン酸、アスコルビン酸の金属塩、アスコルビン酸のエステルなどが挙げられるが、これらの中でも水可溶性のものが好適に用いられる。

ここで、水可溶性アスコルビン酸類とは、23℃の水に対する溶解性が
25 が1g/100cm³以上であるものを意味し、アスコルビン酸とそのアルカリ金属塩が好ましい。これらの中でも、L-アスコルビン酸（ビタミンC）、アスコルビン酸ナトリウム、及びアスコルビン酸カリウムが、

入手の容易性や価格、作用効果の点で、特に好適に用いられる。

これらの重合助剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.001～1重量部、好ましくは0.01～0.1重量部の割合で使用される。

5 (6) 懸濁重合

水系分散媒体に各成分を添加する順序は、任意であるが、通常は、水と分散安定剤、必要に応じて安定助剤や重合助剤などを加えて、分散安定剤を含有する水系分散媒体を調製する。一方、発泡剤、重合性単量体、及び架橋性単量体は、別々に水系分散媒体に加えて、水系分散媒体中で
10 一体化して重合性混合物（油性混合物）を形成してもよいが、通常は、予めこれらを混合してから、水系分散媒体中に添加する。

重合開始剤は、予め重合性単量体に添加して使用することができるが、早期の重合を避ける必要がある場合には、例えば、重合性混合物を水系分散媒体中に添加し、攪拌しながら重合開始剤を加え、水系分散媒体中
15 で一体化してもよい。重合性混合物と水系分散媒体との混合を別の容器で行って、高剪断力を有する攪拌機や分散機で攪拌混合した後、重合缶に仕込んでよい。

重合性混合物と水系分散媒体とを攪拌混合することにより、水系分散媒体中で重合性混合物の液滴を造粒する。液滴の平均粒径は、目的とする熱発泡性マイクロスフェアの平均粒径とほぼ一致させることが好ま
20 しく、通常、3～100 μm 程度である。

粒径分布が極めてシャープな熱発泡性マイクロスフェアを得るには、水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給し、該攪拌分散機中で両者を連続的に攪拌して分散させた後、得
25 られた分散液を重合槽内に注入し、該重合槽内で懸濁重合を行う方法を採用することが好ましい。

より具体的には、水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高

剪断型攪拌分散機内に供給する工程において、(i)水系分散媒体及び重合性混合物をそれぞれ別の流れとして、一定の比率で連続的に連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する方法、及び(ii)水系分散媒体及び重合性混合物を分散槽内に注入し、該分散槽内で両者を攪拌して一次分散させた後、得られた一次分散液を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する方法がある。

前記(i)の方法では、例えば、図2示すように、水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する工程において、水系分散媒体1及び重合性混合物2を、それぞれ別の流れとして、一定の比率で、連続的に連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する。

具体的には、水系分散媒体1を貯槽3内に、また、重合性混合物2を貯槽4内に、それぞれ保持しておく。水系分散媒体1をポンプ5を用いてライン6から、また、重合性混合物2をポンプ7を用いてライン8から、それぞれ別の流れとして、連続式高速回転高剪断型攪拌分散機9内に供給する。水系分散媒体1と重合性混合物2の供給比率は、通常、1:1~6:1、好ましくは2:1~4:1の範囲内である。該攪拌分散機9中で両者を連続的に攪拌して分散させた後、得られた分散液をライン10を経て重合槽11内に注入し、該重合槽11内で懸濁重合を行う。

前記(ii)の方法では、図3に示すように、水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪拌分散機内に供給する工程において、水系分散媒体1及び重合性混合物2を分散槽12内に注入し、該分散槽12内で両者を攪拌して一次分散させる。

分散槽12内には、通常、一般的な攪拌翼が備えられている。水系分散媒体1と重合性混合物2の比率は、通常、1:1~6:1、好ましくは2:1~4:1の範囲内である。分散槽内で攪拌により得られた一次分

散液は、ポンプ 13 を用いてライン 14 を経て、連続式高速回転高剪断型攪拌分散機 9 内に供給する。該攪拌分散機 9 中で一次分散液をさらに攪拌して分散させた後、得られた分散液をライン 15 を経て重合槽 11 内に注入し、該重合槽 11 内で懸濁重合を行う。上記(ii)の方法によれば、
5 粒径分布がシャープな熱発泡性マイクロスフェアを安定して得ることができる。

このような方法を採用することにより、平均粒径が $3 \sim 100 \mu\text{m}$ で、粒径分布の変動係数が、好ましくは 1.50% 以下、より好ましくは 1.30% 以下、特に好ましくは 1.10% 以下のシャープな粒径分布を有する熱発泡性マイクロスフェアを得ることができる。粒径分布がシャープな熱発泡性マイクロスフェアは、発泡がシャープであり、均一な発泡体や発泡成形品を与えることができる。
10

本発明では、図 4 に示すような回分式高速回転高剪断分散機を用いることができる。回分式高速回転高剪断分散機を用いる方法では、水系分散媒体 1 及び重合性混合物 2 を回分式高速回転高剪断分散機 16 内に投入し、攪拌分散させることにより、重合性混合物の微小な液滴を造粒し、
15 次いで、分散液をポンプ 17 を用いてライン 18 を経由して、重合槽 11 内に注入し、該重合槽内で懸濁重合を行う。

懸濁重合は、通常、反応槽内を脱気するか、または不活性ガスで置換して、
20 $30 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度に昇温して行う。懸濁重合後、水相は、例えば、濾過、遠心分離、沈降によって除去される。熱発泡性マイクロスフェアは、濾過・洗浄した後、ウェットケーキの状態で回収される。必要に応じて、熱発泡性マイクロスフェアは、発泡剤がガス化しない程度の比較的低温で乾燥される。

25 熱発泡性マイクロスフェアは、所望により、各種化合物で表面処理を行うことができる。また、熱発泡性マイクロスフェアに無機微粉末を付着させることもできる。さらに、熱発泡性マイクロスフェアは、

無機微粉末以外の各種材料で表面をコーティングすることもできる。

2. 熱発泡性マイクロスフェア

本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、重合体から形成された外殻内に発泡剤が封入された構造を有している。外殻重合体は、重合性単量体（通常、ビニル系単量体）の重合より形成されるが、本発明では、重合性単量体と、重合性単量体基準で、1重量%超過5重量%以下の架橋性単量体とを重合することにより形成される。

本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、その外殻重合体が、重合性単量体に加えて、比較的多量の架橋性単量体、好ましくは二官能架橋性単量体を用いて形成されているため、外殻重合体の弾性率の温度依存性が小さい。したがって、例えば、本発明の熱発泡性マイクロスフェアを熱可塑性樹脂に配合した樹脂組成物を、混練加工、カレンダー加工、押出加工、射出成形などの加工を行うと、外殻の破壊や内包ガスの散逸が起こりにくい。

本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、外殻重合体の弾性率の温度依存性が小さいため、均一に発泡するための加工適性温度範囲を広く取ることができる。この点について図1を参照しながら説明する。

図1は、外殻重合体の弾性率と温度との関係を示すグラフである。従来の熱発泡性マイクロスフェアの外殻重合体(a)は、温度が上昇すると弾性率が急激に低下するため、適切な発泡（均一発泡）をする弾性率領域の温度範囲(a2-a1)が狭い。

これに対して、本発明の熱発泡性マイクロスフェアの外殻重合体(b)は、温度の上昇に伴う弾性率の低下がなだらかであり、適切な発泡をする弾性率領域の温度範囲(b2-b1)が広いので、均一に発泡するための加工適性温度範囲を広く取ることができる。

本発明の熱発泡性マイクロスフェアの平均粒径は、特に限定されないが、通常3~100 μ m、好ましくは5~50 μ mの範囲内である。

この平均粒径が小さすぎると、発泡性が不十分となる。平均粒径が大きすぎると、美しい外観が要求される分野では、表面が粗になるため好ましくなく、また、剪断力に対する抵抗性も不十分となる。

- 本発明の熱発泡性マイクロスフェアの粒径分布の変動係数は、特に
- 5 制限されないが、特にシャープな発泡が要求される用途では、1.50%以下であることが好ましい。粒径分布の変動係数は、より好ましくは1.30%以下、特に好ましくは1.10%以下である。

- 大粒子径と小粒子径の熱発泡性マイクロスフェアが混在すると、粒径分布の変動係数が大きくなる。小粒子径よりも大粒子径の熱発泡性マイクロスフェアの方が発泡開始温度が低くなる傾向を示す。早期発泡を防ぎ、均一な発泡を得るには、熱発泡性マイクロスフェアの変動係数を小さくすることが望ましい。粒径分布の変動係数が極めて小さな熱発泡性マイクロスフェアを得る方法としては、前述の(i)及び(ii)の方法が挙げられる。

- 15 本発明において、粒径分布の変動係数とは、下記の式(1)及び(2)に基づいて算出される値である。

$$C_v = \left[\sqrt{\frac{1}{100} \sum_{j=1}^n q_j \left(\frac{\log x_j + \log x_{j+1}}{2} \right)^2} - \mu^2 \right] / \mu \times 100 \quad (1)$$

$$\mu = \frac{1}{100} \sum_{j=1}^n q_j \left(\frac{\log x_j + \log x_{j+1}}{2} \right) \quad (2)$$

(式中、 μ = 平均値、 x_j = 粒子径、 q_j = 頻度分布)

- 20 本発明の熱発泡性マイクロスフェアにおける発泡剤の含有量は、全重量基準で、通常5～50重量%、好ましくは7～35重量%である。発泡剤の含有量が少なすぎると、発泡倍率が不十分となり、大きすぎると、外殻の厚みが薄くなって、加工時に加熱下での剪断力を受けて早期発泡や外殻の破裂を起こしやすくなる。

発泡剤としては、低沸点有機溶剤、加熱により分解してガスを発生する化合物などがあり、これらの中でも、低沸点有機溶剤が好ましい。発泡剤は、外殻を形成する重合体の軟化点以下の温度でガス状になるものから選択される。

- 5 本発明の熱発泡性マイクロスフェアの外殻は、通常、ガスバリア性と耐熱性に優れた重合体から形成される。具体的には、前記した通り、アクリル酸エステル、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、スチレンなどの種々の重合性単量体を用いて形成することができる。これらの中でも、塩化ビニリデン(共)重合体及び(メタ)アクリロニトリル(共)重合体は、ガスバリア性、耐溶剤性、耐熱性、発泡性などを高度にバランスさせる上で好ましい。本発明によれば、使用する重合性単量体の組み合わせや組成比の制御と、発泡剤の種類の選択により、様々な発泡挙動を示す熱発泡性マイクロスフェアを得ることができる。
- 10 本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、特に加工特性に優れており、かつ、発泡特性(熱膨張性)と加工特性とのバランスが良好である。本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、架橋剤を1重量%を越える割合で用いているにもかかわらず、熱膨張性が喪失しておらず、最大発泡倍率が5倍以上である。最大発泡倍率は、好ましくは10倍以上、より好ましくは20倍以上であり、多くの場合、30~60倍程度の最大発泡倍率を達成することが可能である。
- 15 本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、重合体から形成された外殻の弾性率の温度依存性が小さい。本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、加工の適正温度域が広い。本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、極性溶剤や可塑剤などに対して、耐性(耐薬品性、耐溶剤性)と発泡特性の保持能力が高い。本発明の熱発泡性マイクロスフェアが有するこれらの特性は、実施例に具体的に示されている。

本発明の熱発泡性マイクロスフェアの特性の具体例として、発泡の温度依存性の小さいことが挙げられる。例えば、本発明の熱発泡性マイクロスフェアの外殻重合体が前述の如き塩化ビニリデン（共）重合体である場合、最大発泡倍率 R_1 に対するそのときの温度から 10°C 高い温度での発泡倍率 R_2 の比（ R_2/R_1 ）は、通常 $0.8 \sim 0.4$ 、好ましくは $0.9 \sim 0.5$ 、より好ましくは $1 \sim 0.5$ である。

本発明の熱発泡性マイクロスフェアの外殻重合体が前述の如き（メタ）アクリロニトリル共重合体〔（メタ）アクリロニトリルの共重合割合＝ 30 重量％以上 80 重量％未満〕である場合、最大発泡倍率 R_1 に対するそのときの温度から 5°C 高い温度での発泡倍率 R_2 の比（ R_2/R_1 ）は、通常 $1 \sim 0.8$ 、好ましくは $1 \sim 0.85$ 、より好ましくは $1 \sim 0.9$ である。

本発明の熱発泡性マイクロスフェアの外殻重合体が（メタ）アクリロニトリル（共）重合体〔（メタ）アクリロニトリルの割合＝ $80 \sim 100$ 重量％〕である場合、架橋性単量体として、特に、前記の屈曲性連鎖を有する二官能架橋性単量体を 1 重量％超過 5 重量％以下の割合で使用するにより、発泡性を高度に維持しつつ、外殻重合体の弾性率の温度依存性が小さく、加工性や耐薬品性に優れた熱発泡性マイクロスフェアを得ることができる。

3. 用途

本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、加熱発泡（熱膨脹）させて、あるいは未発泡のまま、各種分野に使用される。

本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、例えば、その膨脹性を利用して、自動車等の塗料の充填剤、壁紙、発泡インク（T-シャツ等のレリーフ模様付け）の発泡剤、収縮防止剤などに使用される。

本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、発泡による体積増加を利用して、プラスチック、塗料、各種資材などの軽量化や多孔質化、各種機

能性付与（例えば、スリップ性、断熱性、クッション性、遮音性等）の目的で使用される。

本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、表面性や平滑性が要求される塗料、壁紙、インク分野に好適に用いることができる。本発明の熱発
5 泡性マイクロスフェアは、加工特性に優れているので、混練加工、カレンダー加工、押出加工、射出成形などの加工工程を必要とする用途分野に好適に適用することができる。

実施例

10

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。物性及び特性の測定方法は、次の通りである。

（１）発泡倍率及び最大発泡倍率

熱発泡性マイクロスフェア 0.7 g を、ギア式オープン中に入れ、
15 所定温度（発泡温度）で 2 分間加熱して発泡させる。得られた発泡体をメスシリンダーに入れて体積を測定し、未発泡時の体積で割って発泡倍率とする。この際、発泡倍率を 100℃ から 5℃ 刻みで昇温して測定し、最大の発泡倍率が得られた時の発泡温度での当該発泡倍率を最大発泡倍率と定義する。

20 （２）平均粒径

島津製作所製の粒径分布測定器 S A L D - 3 0 0 0 J を用いて、重量基準でのメディアン径を測定し、平均粒径とした。

（３）弾性率

熱発泡性マイクロスフェアを発泡させ、内包された発泡剤をできる
25 だけ抜いた後、熱プレス機で熱プレスシートを調製し、1 cm × 1.5 cm × 0.25 cm の試験片に切り出した。この試験片を東洋精機製作所のレオグラフ・ソリッドを用いて、窒素雰囲気下、周波数 10 ヘルツ、

3℃/分の昇温速度で加熱して、弾性率を測定した。

(4) バインダー系での発泡倍率

エチレン・酢酸ビニル共重合体 (EVA; エチレン/酢酸ビニル=30/70重量%) を含有するエチレン・酢酸ビニル共重合体エマルジョン (濃度55重量%) に、EVA 5重量部に対して、熱発泡性マイクロスフェアを1重量部の割合で加えて塗布液を調製する。得られた塗布液を、両面アート紙に200μmのギャップを有するコーターで塗布、乾燥し、次いで、所定温度のオープンに入れて2分間加熱する。発泡前後の厚み比でもって、発泡倍率とする。

10 (5) 耐薬品性

ガラス製試験管に、可塑剤としてフタル酸ジイソノリル2重量部と、熱発泡性マイクロスフェア1重量部とを加えて可塑剤液を調製する。得られた可塑剤液を、オイルバスを用いて140℃で加熱し、経時による発泡の有無と可塑剤液の増粘の程度を観察する。

15 (6) 可塑化PVCシートでの発泡倍率

ポリ塩化ビニル樹脂 (呉羽化学工業製S903) 50重量部とジオクチルフタレート (DOP) 50重量部との合計100重量部に対して、熱発泡性マイクロスフェアを3重量部の割合で加えて、コンパウンドを調製する。得られたコンパウンドを120℃で2分間ロール練りして、20 1mm厚さのシートを作成する。このシートを3×4cm角の大きさに裁断して試料とする。この試料を、200℃のオープン中で、5分間及び10分間、それぞれ発泡させる。発泡前後の比重を測定して、発泡倍率(%)を算出する。

[比較例1]

25 固形分20%のコロイダルシリカ80.5g、ジエタノールアミン-アジピン酸縮合物50%水溶液3.0g、塩化ナトリウム164.1g、重クロム酸カリ2.5%水溶液2.2g、塩酸0.1g、及び脱イオン

水からなる合計 470 g の水系分散媒体を調製した。

一方、アクリロニトリル 141.7 g、メタクリロニトリル 67.1 g、メタクリル酸メチル 11.2 g、三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチロールプロパン 0.67 g、n-ペンタン 26.1 g、
5 石油エーテル 14.9 g、及びアゾビスイソブチロニトリル 1.1 g からなる重合性混合物を調製した（単量体成分の重量% = アクリロニトリル / メタクリロニトリル / メタクリル酸メチル = 64.4 / 30.5 / 5.1；架橋性単量体使用量 = 単量体成分の 0.3 重量%）。

この重合性混合物と水系分散媒体とを、図 4 に示す回分式高速回転高
10 剪断型分散機で攪拌混合して重合性混合物の微小な液滴を造粒した。この重合性混合物の微小な液滴を含有する水系分散媒体を、攪拌機付きの重合缶（1.5 L）に仕込み、温水バスを用いて 60℃ で 20 時間反応させた。

得られた反応生成物を、遠心分離機を用いて濾過と水洗とを繰り返し
15 行って、ウェットケーキを得た。このウェットケーキを一昼夜乾燥して、平均粒径が約 25 μm 、粒径分布の変動係数が 1.7% である熱発泡性マイクロスフェア（MS-A）を得た。

熱発泡性マイクロスフェア（MS-A）の 170℃ での発泡倍率（最大発泡倍率）は、約 50 倍であった。結果を表 1 に示す。この比較
20 例 1 は、特公平 5-15499 号公報の実施例 2 に準じて行ったものである。

[実施例 1]

比較例 1 において、三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチ
ロールプロパン 0.67 g に代えて、二官能架橋性単量体のジエチレン
25 グリコールジメタクリレート 3.5 g（架橋性単量体使用量 = 単量体成分の 1.6 重量%）を用いたこと以外は、比較例 1 と同様にして、平均粒径が約 26 μm 、粒径分布の変動係数が 1.7% である熱発泡性マイ

クロスフェアー (MS-1) を得た。

熱発泡性マイクロスフェアー (MS-1) の 170℃での発泡倍率 (最大発泡倍率) は、約 50 倍であった。結果を表 1 に示す。

[比較例 2]

- 5 比較例 1 において、三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチロールプロパンの使用量 0.67 g を 3.5 g に変えたこと以外は、比較例 1 と同様にして、平均粒径が約 26 μm の熱発泡性マイクロスフェアー (MS-B) を得た。

- 10 熱発泡性マイクロスフェアー (MS-B) は、その外殻層を形成する樹脂成分が高度に架橋されて、熱可塑性樹脂としての特性を大幅に失ったため、140℃以上のどの温度域でもほとんど発泡しなかった。結果を表 1 に示す。

【表 1】

	比較例 1	実施例 1	比較例 2
<u>単量体 (wt.%)</u>			
アクリロニトリル	64.4	64.4	64.4
メタクリロニトリル	30.5	30.5	30.5
メタクリル酸メチル	5.1	5.1	5.1
<u>架橋性単量体</u>			
(1) トリメタクリル酸トリ メチロールプロパン	0.3	-	1.6
(2) ジエチレングリコール ジメタクリレート	-	1.6	-
<u>マイクロスフェア</u>			
平均粒径 (μm)	25	26	26
最大発泡倍率 (倍)	50	50	発泡せず
<u>EVAエマルジョン中での 発泡挙動 (*1)</u>			
発泡温度 170℃	5.5	5.5	-
発泡温度 190℃	3.7	4.3	-
<u>外殻重合体の弾性率 (N/m^2)</u>			
測定温度 140℃	35×10^6	50×10^6	-
測定温度 190℃	9.0×10^6	14.5×10^6	-
<u>耐薬品性</u>			
可塑剤液 (*2) を 140℃ に 加熱	6 分後に一 部発泡して 増粘	7 分経過後 も発泡せず	-

(脚注)

(*1) 熱発泡性マイクロスフェア含有 EVA 系エマルジョン塗布層の
5 発泡前後の厚み比。

(*2) 可塑剤液の組成：フタル酸ジイソノニル 2 重量部／熱発泡性マイ
クロスフェア 1 重量部

(考察)

実施例 1 の熱発泡性マイクロスフェア（MS-1）は、架橋性単量体の使用量が単量体成分の 1 重量%を超過しているにもかかわらず、最大発泡倍率（発泡温度 170℃）が 50 倍と良好である。これに対して、

- 5 三官能架橋性単量体を単量体成分の 1.6 重量%の割合で用いた熱発泡性マイクロスフェア（MS-B）（比較例 2）は、外殻層を形成する重合体が高度に架橋して、熱発泡性を実質的に喪失している。

- EVA系エマルジョン中での発泡挙動では、実施例 1 の MS-1 は、架橋性単量体の使用量を比較例 1 の MS-A に比べて、重量で 5.2 倍
10 （モル数で 5.2 倍）と多くしたにもかかわらず、最大発泡倍率が得られた 170℃での発泡倍率が 5.5 倍であり、MS-A と同じ高発泡倍率を保持している。しかも、さらに高温の 190℃での MS-1 の発泡倍率は 4.3 倍であり、MS-A の 3.7 倍に比べて発泡倍率の低下が少なく、耐熱性に優れていることが分かる。

- 15 140℃での外殻重合体の弾性率を比較すると、実施例 1 の MS-1 は、代表的な従来技術の熱発泡性マイクロスフェアである比較例 1 の MS-A に比べて、1.4 倍の弾性率を有している。すなわち、本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、より高い剪断力に対する耐性があり、かつ、耐熱性に優れていることが分かる。さらに高温の 190℃で比較
20 すると、実施例 1 の MS-1 は、比較例 1 の MS-A に比べて、外殻重合体の弾性率が 1.6 倍である。このことは、本発明の熱発泡性マイクロスフェアが、粒子の収縮が起こり難く、高発泡倍率を保持できること、並びに、加工適性温度域を従来に比べ広く取れることを意味している。

- 25 耐薬品性の評価では、比較例 1 の MS-A を含有する可塑剤液は、140℃で 6 分加熱後に一部発泡が起こり、著しく増粘した。これに対して、実施例 1 の MS-1 の場合は、140℃で 6 分加熱後に部分発泡は

認められず、さらに7分経過しても部分発泡しなかった。

[比較例3]

コロイダルシリカ12g、ジエタノールアミン-アジピン酸縮合物1.4g、塩化ナトリウム154g、亜硝酸ナトリウム0.12g、塩酸0.2g、及び脱イオン水からなる合計520gの水系分散媒体を調製した。

一方、アクリロニトリル130g、メタクリロニトリル60g、イソボニルメタクリレート10g、三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチロールプロパン1g、n-ペンタン38g、及びアゾビスイソブチロニトリル1.2gからなる重合性混合物を調製した（単量体成分の重量% = アクリロニトリル / メタクリロニトリル / イソボニルメタクリレート = 65 / 30 / 5、架橋性単量体使用量 = 単量体成分の0.5重量%）。

この重合性混合物と水系分散媒体とを、図4に示す回分式高速回転高剪断型分散機で攪拌混合して重合性混合物の微小な液滴を造粒した。

この重合性混合物の微小な液滴を含有する水系分散媒体を、攪拌機付きの重合缶（1.5L）に仕込み、温水バスを用いて60℃で22時間反応させた。得られた反応生成物を、遠心分離機を用いて濾過と水洗とを繰り返し行って、ウェットケーキを得た。このウェットケーキを一昼夜乾燥して、平均粒径が約28μm、粒径分布の変動係数が1.8%である熱発泡性マイクロスフェア（MS-C）を得た。

熱発泡性マイクロスフェア（MS-C）の170℃での発泡倍率（最大発泡倍率）は、約55倍であった。この比較例3は、特開平5-285376号公報の実施例2に準じて行ったものである。結果を表2に示す。

[実施例2]

比較例3において、三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチロールプロパン1gに代えて、二官能架橋性単量体のジエチレングリコ

ールジメタクリレート 3.5 g (架橋性単量体使用量＝単量体成分の 1.6 重量%) を用いたこと以外は、比較例 3 と同様にして、平均粒径が約 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径分布の変動係数が 1.6% である熱発泡性マイクロスフェア (MS-2) を得た。

- 5 この熱発泡性マイクロスフェア (MS-2) の 170°C での発泡倍率 (最大発泡倍率) は、約 55 倍であった。結果を表 2 に示す。

【表 2】

	比較例 3	実施例 2
<u>単量体 (wt.%)</u>		
アクリロニトリル	65.0	65.0
メタクリロニトリル	30.0	30.0
イソボルニルメタクリレート	5.0	5.0
架橋性単量体		
(1) トリメタクリル酸トリメチロールプロパン	0.5	-
(2) ジエチレングリコールジメタクリレート	-	1.6
<u>マイクロスフェア</u>		
平均粒径 (μm)	28	30
最大発泡倍率 (倍)	55	55
<u>外殻重合体の弾性率 (N/m^2)</u>		
測定温度 194°C	15×10^6	15×10^6
測定温度 210°C	5.3×10^6	14×10^6

(考察)

- 10 外殻重合体の弾性率を比較すると、実施例 2 の熱発泡性マイクロスフェア (MS-2) は、測定温度が 194°C の場合、代表的な従来技術の熱発泡性マイクロスフェアである比較例 3 の MS-C と同じであった。しかし、高温の 210°C の測定温度で比較すると、MS-2 の外殻

重合体の弾性率は、MS-Aの2.6倍である。

- また、実施例2のMS-2は、194℃から210℃の温度域での外殻重合体の弾性率の低下が極めて小さい。このことは、本発明の熱発泡性マイクロスフェアが、高温度域において粒子の収縮が起り難く、
- 5 高発泡倍率を保持できること、並びに、加工温度域を従来に比べ広く取れることを意味する。別な見方をすれば、より高い剪断力に対する耐性があり、耐熱性があることをも意味している。

〔実施例3〕

- 攪拌機付の重合缶（1.5L）にコロイダルシリカ16.5g、ジエ
- 10 タノールアミン-アジピン酸縮合生成物 1.6g、食塩169.8g、亜硝酸ナトリウム0.11g、及び水を合計で557gになるように仕込み、水系分散媒体を調製した。水系分散体のpHが3.2になるように、塩酸を添加して調整した。

- 一方、アクリロニトリル147.4g、メタクリロニトリル70.4
- 15 g、メタクリル酸メチル2.2g、ジエチレングリコールジメタクリレート3.5g、イソペンタン41.8g、及びアゾビスイソブチロニトリル1.32gからなる重合性混合物を調製した（単量体成分の重量% = アクリロニトリル/メタクリロニトリル/メタクリル酸メチル = 67/32/1、架橋性単量体使用量 = 単量体成分の1.6重量%）。

- 20 この重合性混合物と前記で調製した水系分散媒体とを、図4に示す回分式高速回転高剪断型分散機で攪拌混合して、重合性混合物の微小な液滴を造粒した。

- この重合性混合物の微小な液滴を含有する水系分散媒体を、攪拌機付きの重合缶（1.5L）に仕込み、温水バスを用いて60℃で45時間
- 25 反応させた。得られた反応生成物を、濾過と水洗を繰り返してウェットケーキを得た。ウェットケーキを乾燥後、平均粒径が約30μm、粒径分布の変動係数が1.8%である熱発泡性マイクロスフェア（MS-

3)を得た。

この熱発泡性マイクロスフェア (MS-3) の 170℃での発泡倍率 (最大発泡倍率) は、約 50 倍であった。結果を表 3 に示す。

[実施例 4]

- 5 実施例 3 において、単量体成分の仕込み重量比がアクリロニトリル／メタクリロニトリル = 70 / 30 となるように、単量体の仕込み量を変えたこと以外は、実施例 3 と同様にして、平均粒径が約 30 μm 、粒径分布の変動係数が 2.1 % である熱発泡性マイクロスフェア (MS-4) を得た。

- 10 この熱発泡性マイクロスフェア (MS-4) の 170℃での発泡倍率 (最大発泡倍率) は、約 50 倍であった。結果を表 3 に示す。

[比較例 4]

- 実施例 3 において、二官能架橋性単量体のジエチレングリコールジメ
タクリレート 3.5 g に代えて、三官能架橋性単量体のトリメタクリル
15 酸トリメチロールプロパン 0.6 g (架橋性単量体使用量 = 単量体成分
の 0.3 重量%) を用いたこと以外は、実施例 3 と同様にして、平均粒
径が約 30 μm 、粒径分布の変動係数が 1.6 % である熱発泡性マイク
ロスフェア (MS-D) を得た。この熱発泡性マイクロスフェア
(MS-D) の 170℃での発泡倍率 (最大発泡倍率) は、約 50 倍で
20 あった。結果を表 3 に示す。

[比較例 5]

- 実施例 4 において、二官能架橋性単量体のジエチレングリコールジメ
タクリレート 3.5 g に代えて、三官能架橋性単量体のトリメタクリル
酸トリメチロールプロパン 0.6 g (架橋性単量体使用量 = 単量体成分
25 の 0.3 重量%) を用いたこと以外は、実施例 4 と同様にして、平均粒
径が約 30 μm 、粒径分布の変動係数が 1.9 % である熱発泡性マイク
ロスフェア (MS-E) を得た。この熱発泡性マイクロスフェア

(MS-E) の 170℃での発泡倍率（最大発泡倍率）は、約 50 倍であった。結果を表 3 に示す。

【表 3】

	実施例 3	実施例 4	比較例 4	比較例 5
<u>単量体 (wt.%)</u>				
アクリロニトリル	67.0	70.0	67.0	70.0
メタクリロニトリル	32.0	30.0	32.0	30.0
メタクリル酸メチル	1.0	-	1.0	-
<u>架橋性単量体</u>				
(1)トリメタクリル酸トリ メチロールプロパン	-	-	0.3	0.3
(2)ジエチレングリコール ジメタクリレート	1.6	1.6	-	-
<u>マイクロスフェア</u>				
平均粒径 (μm)	30	30	30	30
最大発泡倍率 (倍)	50	50	50	50
<u>可塑化PVCシート (*1)</u>				
200℃のオープン中での 発泡倍率 (%) (*2)				
5分後の発泡倍率	250	250	180	200
10分後の発泡倍率	220	170	120	125

5 (脚注)

(*1) PVC 50 重量部 / DOP 50 重量部 / 熱発泡性マイクロスフェア 3 重量部からなる混合物 100 g を、120℃の回転ロールにて 2 分間混練して調製した 1 mm 厚のシート

(*2) 3 × 4 cm 角のシートを 200℃のオープン中で発泡させ、発泡前後の比重の測定値から発泡倍率 (%) を算出した。

考察)

施例 3 及び 4 出得られた熱発泡性マイクロスフェア (MS-3 及

びMS-4)を含有する各可塑化PVCシートは、それぞれ200℃/5分後に高度の発泡倍率を示し、200℃/10分後にも高い発泡倍率を維持している。

- これに対して、比較例4及び5の熱発泡性マイクロスフェア(MS-D及びMS-E)を含有する各可塑化PVCシートは、120℃での発泡が著しく、200℃/5分後の発泡倍率が小さく、さらには、200℃/10分後の発泡倍率が著しく低下して、いわゆるヘタリ現象が観察された。

〔比較例6〕

- 10 コロイダルシリカ5g、ジエタノールアミン-アジピン酸縮合生成物0.5g、亜硝酸ナトリウム0.12g、及び水が合計で600gになるように計量し、水系分散媒体を調製した。塩酸を加えて、水系分散媒体のpHが3.2になるように調整した。

- 一方、アクリロニトリル120g、メタクリル酸メチル66g、三官
15 能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチロールプロパン0.4g、イソペンタン70g、及び2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)1.2gからなる重合性混合物を調製した(単量体成分の重量%=アクリロニトリル/メタクリル酸メチル=50/50、架橋性単量体使用量=単量体成分の0.2重量%)。

- 20 この重合性混合物と水系分散媒体とを、図4に示す回分式高速回転高剪断型分散機で攪拌混合して重合性混合物の微小な液滴を調製した。

- この重合性混合物の微小な液滴を含有する水系分散媒体を、攪拌機付きの重合缶(1.5L)に仕込み、温水バスを用いて53℃で22時間反応させた。得られたpH6.3の反応生成物を濾過・水洗し、これを
25 繰り返した後、乾燥して、平均粒径が14μm、粒径分布の変動係数が1.6%である熱発泡性マイクロスフェア(MS-F)を得た。

この熱発泡性マイクロスフェア(MS-F)の145℃での発泡倍

率（最大発泡倍率）は、約 18 倍であり、150℃での発泡倍率は、約 12 倍であった。結果を表 4 に示す。

〔実施例 5〕

比較例 6 において、三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチ
5 ロールプロパン 0.4 g の代わりに、二官能架橋性単量体のジエチレン
グリコールジメタクリレート 3.2 g（架橋性単量体使用量＝単量体成
分の 1.6 重量％）を用いたこと以外は、比較例 6 と同様にして平均粒
径が約 15 μm 、粒径分布の変動係数が 1.7％である熱発泡性マイク
ロスフェアー（MS-5）を得た。

10 この熱発泡性マイクロスフェアー（MS-5）の 145℃での発泡倍
率（最大発泡倍率）は、約 40 倍であり、150℃に発泡温度を上げて
も約 40 倍の最大発泡倍率を維持していた。結果を表 4 に示す。

〔表 4〕

	比較例 6	実施例 5
<u>単量体 (wt.%)</u>		
アクリロニトリル	50.0	50.0
メタクリル酸メチル	50.0	50.0
架橋性単量体		
(1) トリメタクリル酸トリ メチロールプロパン	0.2	-
(2) ジエチレングリコール ジメタクリレート	-	1.6
<u>マイクロスフェアー</u>		
平均粒径 (μm)	14	15
発泡倍率 (倍)		
発泡温度 145℃	18	40
発泡温度 150℃	12	40

15 〔比較例 7〕

コロイダルシリカ 8.8 g、ジエタノールアミン-アジピン酸縮合生

成物 0.8 g、亜硝酸ナトリウム 0.13 g、及び水が合計で 52.8 g になるように計量し、水系分散媒体を調製した。

一方、塩化ビニリデン 14.3 g、アクリロニトリル 6.6 g、メタクリル酸メチル 1.1 g、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン 0.33 g、イソプロピルパーオキシジカーボネート 2.2 g、及びイソブタン 35.2 g からなる重合性混合物を調製した（単量体成分の重量% = 塩化ビニリデン / アクリロニトリル / メタクリル酸メチル = 65 / 30 / 5、架橋性単量体使用量 = 単量体成分の 0.15 重量%）。

この重合性混合物と上記で調製した水系分散媒体とを、図 4 に示す回
10 分式高速回転高剪断型分散機で攪拌混合して、重合性混合物の微小な液
滴を造粒した後、重合缶に仕込み、50℃で22時間反応させた。得ら
れた反応生成物を濾過と水洗を繰り返した後、乾燥して、平均粒径が約
1.5 μm、粒径分布の変動係数が 1.6% である熱発泡性マイクロスフ
ェアー（MS-G）を得た。

15 この熱発泡性マイクロスフェアー（MS-G）は、120℃での発泡倍
率（最大発泡倍率）が約 50 倍であったが、発泡温度を 130℃に上げ
ると、発泡倍率が約 18 倍に著しく低下した。結果を表 5 に示す。

[実施例 6]

比較例 7 において、三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチ
20 ロールプロパン 0.33 g の代わりに、二官能架橋性単量体のジエチレ
ングリコールジメタクリレート 3.5 g（架橋性単量体使用量 = 単量体
成分の 1.6 重量%）を用いたこと以外は、比較例 7 と同様にして平均
粒径が約 1.5 μm、粒径分布の変動係数が 1.7% である熱発泡性マイ
クロスフェアー（MS-6）を得た。

25 この熱発泡性マイクロスフェアー（MS-6）の 120℃での発泡倍
率（最大発泡倍率）は、約 50 倍であり、発泡温度を 130℃に上げて
も、約 35 倍の高い発泡倍率を示した。結果を表 5 に示す。

【表 5】

	比較例 7	実施例 6
<u>単量体</u> (wt.%)		
塩化ビニリデン	65.0	65.0
アクリロニトリル	30.0	30.0
メタクリル酸メチル	5.0	5.0
架橋性単量体		
(1) トリメタクリル酸トリ メチロールプロパン	0.15	-
(2) ジエチレングリコール ジメタクリレート	-	1.6
<u>マイクロスフェア</u>		
平均粒径 (μm)	15	15
発泡倍率 (倍)		
発泡温度 120℃	50	50
発泡温度 130℃	18	35

【実施例 7】

比較例 1 において、三官能架橋性単量体のトリメタクリル酸トリメチ
 5 ロールプロパン 0.67 g に代えて、二官能架橋性単量体のジエチレン
 グリコールジメタクリレート 3.5 g (架橋性単量体使用量 = 単量体成
 分の 1.6 重量%) を用い、かつ、重合性混合物と水系分散媒体とを攪
 拌混合する際に、図 2 に示すように、水系分散媒体と重合性混合物をそ
 れぞれ別の槽に保持し、そして、これらをおある一定の比率で連続的に連
 10 続式高速回転高剪断型攪拌分散機を通過させた後、懸濁重合を行ったこ
 と以外は、比較例 1 と同様にして、平均粒径が約 25 μm 、粒径分布の
 変動係数が 0.3% である熱発泡性マイクロスフェア (MS-7) を
 得た。

この熱発泡性マイクロスフェア (MS-7) の 170℃ での発泡倍
 15 率 (最大発泡倍率) は、約 50 倍であった。この熱発泡性マイクロスフ

エアー（MS-7）を含有する可塑剤液は、140℃で8分間保持しても部分発泡しなかった。一方、実施例1の熱発泡性マイクロスフェア（MS-1）の場合は、8分間を過ぎるとやや部分発泡が認められ始めた。これは、架橋性単量体の種類と使用量の効果に加えて、MS-7の
5 粒径分布がMS-1に比べてシャープであることに起因すると推定される。

[実施例8]

重合性混合物と水系分散媒体とを攪拌混合する際に、図2に示すように、水系分散媒体と重合性混合物をそれぞれ別の槽に保持し、そして、
10 これらがある一定の比率で連続的に連続式高速回転高剪断型分散機を通過させた後、懸濁重合を行ったこと以外は、実施例3と同様にして、平均粒径が約30 μ m、粒径分布の変動係数が0.3%である粒径分布のシャープな熱発泡性マイクロスフェア（MS-8）を得た。この熱発泡性マイクロスフェア（MS-8）の170℃での発泡倍率（最大発
15 泡倍率）は、約50倍であった。

実施例3の熱発泡性マイクロスフェア（MS-3）を含有する可塑化PVCシート（表3参照）は、120℃の回転ロールにて2分間混練して調製した1mm厚のシートの厚みが、MS-3を含有しない可塑化PVCシートに比べ10%程度厚みが増加した。

20 これに対して、熱発泡性マイクロスフェア（MS-8）を含有する可塑化PVCシートは、120℃の回転ロールにて2分間混練して調製した1mm厚のシートの厚みが、MS-8を含有しない可塑化PVCシートに比べ殆ど厚み変化がなかった。つまり、MS-8は、ロール混練時の部分発泡特性に優れる（部分発泡しにくい）と言える。

25 [実施例9]

重合性混合物と水系分散媒体とを攪拌混合する際に、図2に示すように、水系分散媒体と重合性混合物をそれぞれ別の槽に保持し、そして、

これらがある一定の比率で連続的に連続式高速回転高剪断型分散機を通過させた後、懸濁重合を行うこと以外は、実施例 5 と同様にして、平均粒径が約 $15\ \mu\text{m}$ 、粒径分布の変動係数が 0.5% である粒径分布のシャープな熱発泡性マイクロスフェア（MS-9）を得た。MS-9 の
5 145℃での発泡倍率（最大発泡倍率）は、約 40 倍であり、150℃に発泡温度を上げて、約 40 倍の最大発泡倍率を維持していた。

この MS-9 と MS-5（実施例 5）をそれぞれバインダー系での発泡倍率の測定方法に従い、両面アート紙に塗布した。これらのウエット塗布紙を乾燥機にて $1^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で乾燥したところ、MS-5 は、
10 MS-9 より低い温度で発泡してしまった。このことは、MS-9 のような粒径分布のシャープな熱発泡性マイクロスフェアを使用すると、加工速度がアップできる（高温で短時間で乾燥できる）ことを意味する。

〔実施例 10〕

重合性混合物と水系分散媒体とを攪拌混合する際に、図 2 に示すよう
15 に、水系分散媒体と重合性混合物をそれぞれ別の槽に保持し、そして、これらがある一定の比率で連続的に連続式高速回転高剪断型分散機を通過させた後、懸濁重合を行ったこと以外は、実施例 6 と同様にして、平均粒径が約 $15\ \mu\text{m}$ 、粒径分布の変動係数が 0.2% である粒径分布のシャープな熱発泡性マイクロスフェア（MS-10）を得た。

20 この熱発泡性マイクロスフェア（MS-10）の 120℃での発泡倍率（最大発泡倍率）は、約 50 倍であり、130℃に発泡温度を上げて、約 35 倍の最大発泡倍率を維持していた。

ホットステージ付き顕微鏡で $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温しながら、その発泡挙動を観察したところ、熱発泡性マイクロスフェア（MS-10）
25 は、実施例 6 の熱発泡性マイクロスフェア（MS-6）に比べて発泡する温度が高かった。したがって、MS-10 は、発泡がシャープに起きていると判断される。

産業上の利用可能性

本発明によれば、強い剪断力が加えられる混練加工、カレンダー加工、押出加工、射出成形などの加工に適した熱発泡性マイクロスフェアとその製造方法が提供される。また、本発明によれば、重合体から形成された外殻の弾性率の温度依存性が小さい熱発泡性マイクロスフェアとその製造方法が提供される。本発明の熱発泡性マイクロスフェアは、加工の適性温度域が広く、耐薬品性や耐溶剤性と発泡特性の保持能力が高い。さらに、本発明によれば、前記諸特性を有することに加えて、粒径分布の変動係数が極めて小さく、発泡がシャープな熱発泡性マイクロスフェアが提供される。

請求の範囲

1. 重合体から形成された外殻内に発泡剤が封入された構造を持つ熱発泡性マイクロスフェアにおいて、

- 5 (1) 重合体から形成された外殻が、重合性単量体と、該重合性単量体を基準として1重量%超過5重量%以下の割合の架橋性単量体とを重合してなる重合体から形成されたものであり、かつ、
(2) 最大発泡倍率が5倍以上
であることを特徴とする熱発泡性マイクロスフェア。

10

2. 架橋性単量体が、重合性炭素-炭素二重結合を2個有する二官能架橋性単量体である請求項1記載の熱発泡性マイクロスフェア。

3. 二官能架橋性単量体が、ポリエチレングリコール、ポリプロピ
15 レングリコール、アルキルジオール、アルキルエーテルジオール、及びアルキルエステルジオールからなる群より選ばれるジオール化合物から誘導された屈曲性連鎖を介して、2個の重合性炭素-炭素二重結合が連結された構造を有する化合物である請求項2記載の熱発泡性マイクロ
スフェア。

20

4. 二官能架橋性単量体である当該化合物が、ポリエチレングリ
コールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)ア
クリレート、アルキルジオールジ(メタ)アクリレート、アルキルエー
テルジオールジ(メタ)アクリレート、及びアルキルエステルジオール
25 ジ(メタ)アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項3記載の熱発泡性マイクロスフェア。

5. 重合体から形成された外殻が、

(a) 重合性単量体として塩化ビニリデン単独もしくは塩化ビニリデンとそれと共重合可能なビニル系単量体との混合物と、架橋性単量体とを重合してなる塩化ビニリデン (共) 重合体、または

5 (b) 重合性単量体として (メタ) アクリロニトリル単独もしくは (メタ) アクリロニトリルとそれと共重合可能なビニル系単量体との混合物と、架橋性単量体とを重合してなる (メタ) アクリロニトリル (共) 重合体

から形成されたものである請求項 1 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

10

6. 塩化ビニリデン (共) 重合体が、重合性単量体として、(A) 塩化ビニリデン 30 ~ 100 重量%と、(B) アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0 ~ 7

15 0 重量%とを用いて得られた (共) 重合体である請求項 5 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

7. 塩化ビニリデン (共) 重合体が、重合性単量体として、(A1) 塩化ビニリデン 40 ~ 80 重量%と、(B1) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0 ~ 60 重量%と、(B2) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0 ~ 60 重量%とを用いて得られた共重合体である請求項 5 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

25 8. (メタ) アクリロニトリル (共) 重合体が、重合性単量体として、(C) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 30 ~ 100 重量%と、(D) 塩化ビニリデ

ン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0～70 重量%とを用いて得られた (共) 重合体である請求項 5 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

5

9. (メタ) アクリロニトリル (共) 重合体が、重合性単量体として、(C) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 80～100 重量%と、(D) 塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸
10 ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0～20 重量%とを用いて得られた (共) 重合体である請求項 8 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

10. (メタ) アクリロニトリル (共) 重合体が、重合性単量体として、(C) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選
15 ばれる少なくとも一種の単量体 30 重量%以上 80 重量%未満と、(D) 塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 20 重量%超過 70 重量%以下とを用いて得られた共重合体である請求項
20 8 記載の熱発泡性マイクロスフェア。

11. (メタ) アクリロニトリル (共) 重合体が、重合性単量体として、(C1) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選
25 ばれる少なくとも一種の単量体 51～100 重量%と、(D1) 塩化ビニリデン 0～40 重量%と、(D2) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体 0～48 重量%とを用いて得られた共重合体である請求項 5 記載の熱発泡性マイクロスフ

エアー。

12. (メタ) アクリロニトリル (共) 重合体が、重合性単量体として、(E) アクリロニトリル及びメタクリロニトリルからなる群より選
5 ばれる少なくとも一種の単量体30～100重量%と、(F) アクリル酸
エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも
一種の単量体0～70重量%とを用いて得られた (共) 重合体である請
求項5記載の熱発泡性マイクロスフェア。

10 13. (メタ) アクリロニトリル (共) 重合体が、重合性単量体と
して、(E1) アクリロニトリル1～99重量%と、(E2) メタクリロニト
リル1～99重量%と、(F) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エス
テルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体0～70重量%とを
用いて得られた共重合体である請求項5記載の熱発泡性マイクロスフェ
15 アー。

14. (メタ) アクリロニトリル (共) 重合体が、重合性単量体と
して、(E1) アクリロニトリル20～80重量%と、(E2) メタクリロニト
リル20～80重量%と、(F) アクリル酸エステル及びメタクリル酸エ
20 ステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体0～20重量%
とを用いて得られた共重合体である請求項5記載の熱発泡性マイクロス
フェア。

15. 平均粒径が3～100 μ mで、粒径分布の変動係数が1.5
25 0%以下である請求項1記載の熱発泡性マイクロスフェア。

16. 重合体から形成された外殻が塩化ビニリデン系 (共) 重合体

から形成されたものであって、かつ、最大発泡倍率 R_1 に対するそのときの温度から 10°C 高い温度での発泡倍率 R_2 の比(R_2/R_1)が $0.8 \sim 0.4$ である請求項5記載の熱発泡性マイクロスフェア。

5 17. 重合体から形成された外殻が(メタ)アクリロニトリル(共)重合体から形成されたものであって、かつ、最大発泡倍率 R_1 に対するそのときの温度から 5°C 高い温度での発泡倍率 R_2 の比(R_2/R_1)が $1 \sim 0.8$ である請求項5記載の熱発泡性マイクロスフェア。

10 18. 水系分散媒体中で、少なくとも発泡剤、重合性単量体、及び架橋性単量体を含有する重合性混合物を懸濁重合して、生成重合体から形成された外殻内に発泡剤が封入された構造を持つ発泡性マイクロスフェアを製造する方法において、重合性単量体を基準にして1重量%超過5重量%以下の割合で架橋性単量体を含有する重合性混合物を懸濁重合
15 して、最大発泡倍率が5倍以上の熱発泡性マイクロスフェアを得ることを特徴とする熱発泡性マイクロスフェアの製造方法。

19. 架橋性単量体が、重合性炭素-炭素二重結合を2個有する二官能性単量体である請求項18記載の製造方法。

20

20. 重合性単量体が、(a) 塩化ビニリデン単独もしくは塩化ビニリデンとそれと共重合可能なビニル系単量体との混合物、及び (b) (メタ)アクリロニトリル単独もしくは(メタ)アクリロニトリルとそれと共重合可能なビニル系単量体との混合物からなる群より選ばれる単量体
25 または単量体混合物である請求項18記載の製造方法。

21. 水系分散媒体が、分散安定剤として、コロイダルシリカ、及

びジエタノールアミンと脂肪族ジカルボン酸との縮合生成物を含有するものである請求項 18 記載の製造方法。

22. 水系分散媒体が、重合助剤として、亜硝酸アルカリ金属塩、
5 塩化第一スズ、塩化第二スズ、水可溶性アスコルビン酸類、及び硼酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物を含有するものである請求項 18 記載の製造方法。

23. 水系分散媒体及び重合性混合物を連続式高速回転高剪断型攪
10 拌分散機内に供給し、該攪拌分散機中で両者を連続的に攪拌して分散させた後、得られた分散液を重合槽内に注入し、該重合槽内で懸濁重合を行う請求項 18 記載の製造方法。

24. 水系分散媒体及び重合性混合物を回分式高速回転高剪断型攪
15 拌分散機内に供給し、該攪拌分散機中で両者を連続的に攪拌して分散させた後、得られた分散液を重合槽内に注入し、該重合槽内で懸濁重合を行う請求項 18 記載の製造方法。

1/2

図1

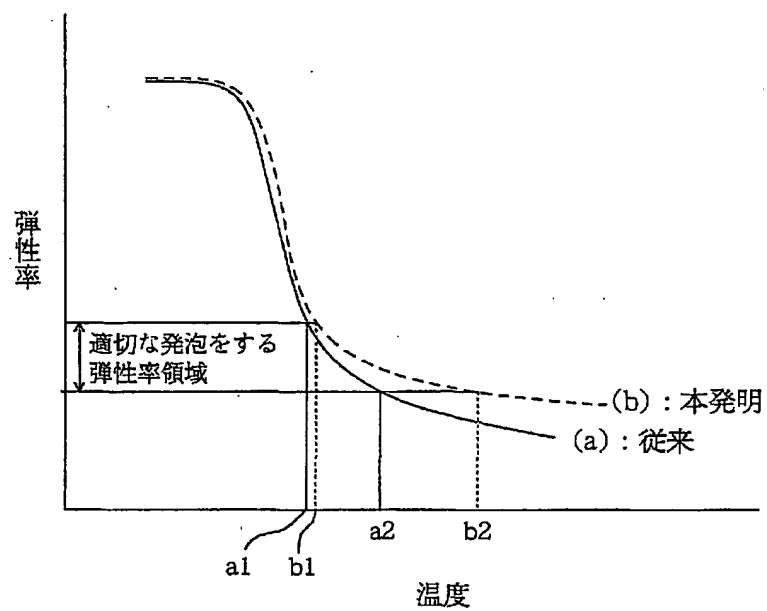
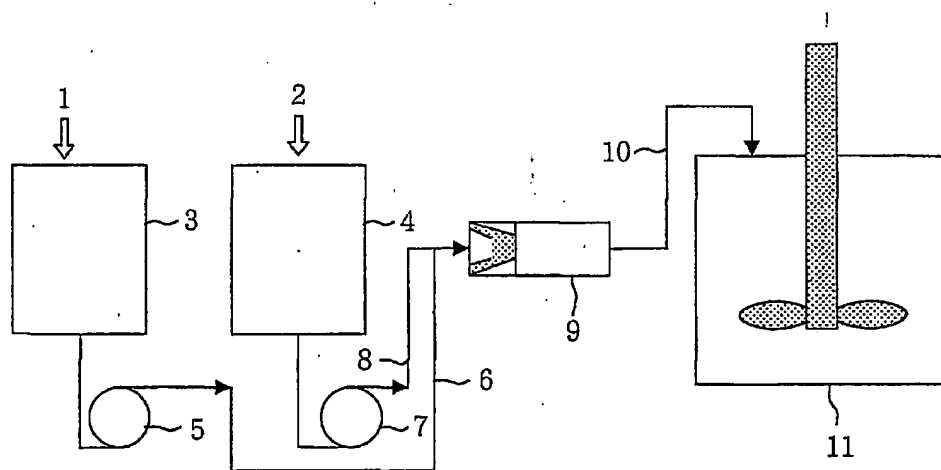


図2



2/2

図 3

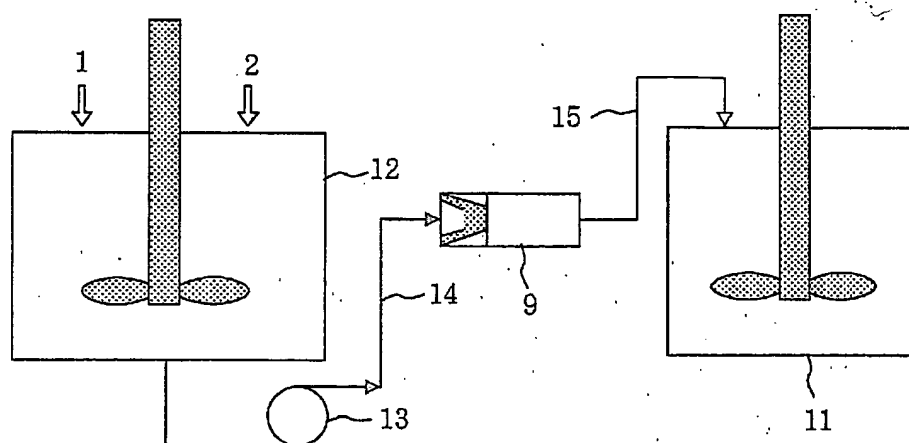
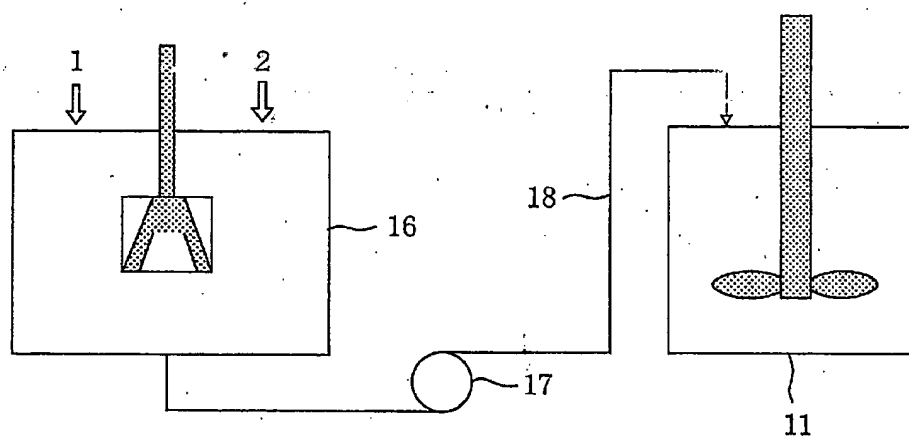


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C09K3/00, B01J13/02, C08J9/14, C08F2/44, C08F2/18		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C09K3/00, B01J13/02, C08J9/14, C08F2/44, C08F2/18		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 2000-24488, A (Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), Claims 1 to 5; Par. No. 11 (Family: none)	1-24
A	WO, 99/37706, A1 (KUREHA KAGAKU KOGYO K.K.), 29 July, 1999 (29.07.99), Claims 1 to 25 & JP, 11-209504, A Claims 1 to 9; Par. No. 21 & EP, 1054034, A1	1-24
A	JP, 62-286534, A (Matsumoto Yushi Seiyaku Co., Ltd.), 12 December, 1987 (12.12.87), Claim 5 (Family: none)	1-24
A	EP, 572233, A1 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD), 01 December, 1993 (01.12.93), Claims 1 to 10 & JP, 5-329360, A Claims 1 to 5	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 June, 2001 (01.06.01)		Date of mailing of the international search report 19 June, 2001 (19.06.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO1/02854

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ . C09K3/00, B01J13/02, C08J9/14, C08F2/44, C08F2/18		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ . C09K3/00, B01J13/02, C08J9/14, C08F2/44, C08F2/18		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 2000-24488, A (松本油脂製薬株式会社) 25. 1月. 2000 (25. 01. 00) 請求項1-5, 第11段落 (ファミリーなし)	1-4, 15, 18- 19, 21
A	WO, 99/37706, A1 (KUREHA KAGAKU KOGYO K. K.) 29. 7月. 1999 (29. 07. 99) 請求項1-25 & JP, 11-209504, A, 請求項1-9, 第21段落 & EP, 1054034, A1	1-24
A	JP, 62-286534, A (松本油脂製薬株式会社) 12. 12月. 1987 (12. 12. 87) 請求項5 (ファミリーなし)	1-24
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01. 06. 01		国際調査報告の発送日 19.06.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 木村 敏康 電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/02854

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 572233, A1 (MATSUMOTO YUSHI-SEIYAKU CO., LTD) 1. 12月. 1993 (01. 12. 93) 請求項1-10 &JP, 5-329360, A, 請求項1-5	1-24

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.